

## Elaboración de un hidrogel a partir de quitosano para la eliminación de metales pesados (Cu) en una muestra modelo de agua

HERNANDEZ, Israel†, HERVER, Raúl, OLIVOS, Mayky, MARQUEZ, Carlos

Recibido 25 de Marzo, 2016; Aceptado 10 de Octubre, 2016

### Resumen

La quitina es un biopolímero sumamente abundante en la naturaleza pues forma parte del exoesqueleto de los artrópodos (el grupo animal más diverso y abundante del planeta, que incluye a los insectos, crustáceos y arácnidos). También puede encontrarse en el tejido estructural de algunas especies de moluscos y hongos. Es un material el cual puede ser aplicado en diversos campos desde la medicina, hasta los cosméticos, así como también en elaboración de películas protectoras para alimentos y en la formación de hidrogeles. Este último lo abordaremos en el presente trabajo. Primeramente sobre la obtención de la materia prima el quitosano, extrayéndolo de la quitina contenida en las "cáscaras" o exoequeletos de camarones que son desechados por la industria restaurantera y pesquera. Siendo así una manera económica de conseguir aislar la quitina. Se abordan las propiedades físicas y químicas de la quitina y quitosano. La elaboración de un hidrogel a base de quitosano como material adsorbente en una muestra acuosa contenedora de cobre. Y así mismo analizar vía espectrofotometría de uv-vis concentraciones diferentes de cobre contenido en agua, que al estar en contacto directo con el hidrogel, este pueda adsorber dicho metal.

### Hidrogel, quitosano, metales pesados

### Abstract

Chitin is an extremely abundant biopolymer in nature as part of the exoskeleton of arthropods (the most diverse and abundant animal on the planet group, which includes insects, crustaceans and arachnids). It can also be found in the structural tissue of some species of molluscs and fungi. It is a material which can be applied in various fields from medicine, to cosmetics, as well as development of protective films for food and formation of hydrogels. The latter we will address in this paper. First on obtaining the raw material it is chitosan, chitin extracting contained in the "shells" or exoequeletos shrimp that are discarded by the restaurant and fishing industries. This being an economical way of getting isolate chitin. The physical and chemical properties of chitin and chitosan are addressed. The development of a hydrogel based on chitosan as an adsorbent material in an aqueous sample container copper. And also analyzed via UV-Vis spectrophotometry different concentrations of copper in water, that being in direct contact with the hydrogel, this metal can adsorb it said.

### Hydrogel , chitosan, heavy metals.

**Citación:** HERNANDEZ, Israel, HERVER, Raúl, OLIVOS, Mayky, MARQUEZ, Carlos. Elaboración de un hidrogel a partir de quitosano para la eliminación de metales pesados (Cu) en una muestra modelo de agua. Revista de Simulación y Laboratorio.2016, 3-9: 16-21

† Investigador contribuyendo como primer autor

## Introducción

La quitina es la substancia orgánica más abundante en la naturaleza, después de la celulosa, y, tal vez, la menos conocida. Se encuentra en la coraza de camarones, cangrejos y otros crustáceos, en el fino manto del plancton, en el exo-esqueleto de los insectos, en el cartílago del calamar y en las paredes celulares de algunos hongos (Benavides 2002). La disponibilidad de la quitina en forma de quitosano ha permitido utilizarlo en un gran universo de aplicaciones biológicas, ambientales e industriales. En los últimos años se observa un mayor énfasis en el estudio de los procesos de adsorción de metales pesados de las aguas de deshecho utilizando adsorbentes de origen biológico [Volesky, Holan(1995); Gundogan et al., (2004), Niu, Volesky(2001) y Seki, Suzuki(2002)].

El quitosano, poli(2-glucosamina), extraído de la quitina es considerado un buen adsorbente de metales [Guibal et al.,(1999) y Guzmán et al.,(2002)]. Modificaciones físicas y químicas se han desarrollado para mejorar su calidad, capacidad y selectividad adsorbente. Estudios previos indican que el quitosano, en forma de perlas de gel, de 2.5mm de diámetro. Dambies et al.,(2000); Wan and Il(1999) y Ly et al.,(2001). El quitosano por tanto, ha mostrado tener asombrosas cualidades en diferentes campos; en la medicina, en los sistemas de liberación controlada por medio de los hidrogeles. Los hidrogeles son materiales poliméricos entrecruzados en forma de red tridimensional de origen natural o sintético, que se hinchan en contacto con el agua aumentando varias veces su volumen y formando materiales blandos y elásticos que no se disuelven en el agua. Los hidrogeles son generalmente amorfos y no presentan un ordenamiento estructural a nivel molecular; en estado deshidratado son sólidos, duros y se les conoce como xerogeles.

La red tridimensional se estabiliza dependiendo de los diferentes grados de hidrofiliidad o por medio del agente entrecruzante que puede presentar enlaces covalentes, cargas complejas, enlaces por puente de hidrógeno, enlaces del tipo de van der Waals o interacciones hidrofóbicas (Escobar 2002).

Beltrán Patiño, 2010, trabajó con uno de los mayores desechos del puerto de Buenaventura, procedió a extraer quitosano poli( $\beta$ -N-acetil-glucosamina-co- $\beta$ -glucosamina) mediante la desacetilación de quitina poli( $\beta$ -N-acetil-glucosamina) presente en el exoesqueleto del camarón con un porcentaje de desacetilación del 65%. En el presente trabajo se obtuvo un hidrogel a partir del exoesqueleto del camarón y utilizado como absorbente de metales pesados como Cu presente en agua.

## Metodología

El quitosano es un material abundante en los exoesqueletos de los crustáceos, los cuales se obtuvieron de pescaderías y restaurantes para obtenerlos de manera económica. Una vez se consiguieron los exoesqueletos se procedió a eliminar todo exceso de carne que pudieran contener, siendo las patas y cola las únicas partes que no se utilizaron para el proceso (estas se desecharon).

Los exoesqueletos fueron secados en una lámina de zinc a temperatura ambiente expuesta al sol (30 °C) por 6 horas aproximadamente hasta que se pudieran quebrar fácilmente con los dedos. Posteriormente fueron triturados con un molino de mano, para después disminuir aún más el tamaño de la partícula con un mortero y pistilo, estos fueron pasados por un tamiz de malla 50. Se trabajó con muestras de 10 g para escala de laboratorio.

*Desmineralización:* El contenido mineral de los residuos de los crustáceos oscila entre 30% y 55%, y está constituido, principalmente, por carbonato de calcio y en menor proporción (10%), por fosfato de calcio. La remoción del carbonato de calcio se realiza por tratamiento ácido. Para ello, se utilizó ácido clorhídrico (HCl) a una concentración de 1.3 N (60 mL) a temperatura ambiente (25°C) durante una hora con agitación magnética constante. Terminado el proceso de desmineralización, el polvo o sedimento se filtró y se lavó hasta pH neutro (7) con abundante agua destilada y se secó en una estufa a 50 °C. Obtenido el polvo seco y se pasa a la siguiente etapa del proceso de obtención de quitosano.

*Desproteínización:* En el proceso químico para separar la proteína presente en el material biológico, los exoesqueletos de crustáceos son tratados usualmente con soluciones de hidróxido de sodio (NaOH) 0.8 N (60 mL) a temperatura de 80°C durante un periodo de 4 horas con agitación constante. Pasado el tiempo del proceso, el sedimento se lava con abundante agua destilada para eliminar el exceso de base hasta tener pH neutro (7) y se filtra. La muestra se decolora a un blanquecino debido al efecto de despigmentación del NaOH.

*Desacetilación:* La principal reacción de derivación de la quitina es la hidrólisis de los grupos acetamida para generar el polímero desacetilado, quitosano. Esta reacción se conduce bajo condiciones alcalinas muy severas, con hidróxido de sodio (NaOH) 13 N (60 mL) y una temperatura de 100 °C durante 12 horas. Con 10 g iniciales de exoesqueletos triturado hasta granulometría fina se obtuvieron 1.5 g de quitosano. Este proceso se realizó hasta obtener 6 g de quitosano.

*Elaboración del hidrogel a base de quitosano.*

Para la síntesis de las perlas se prepararon soluciones de quitosano en ácido acético 0.4 Molar al 7% m/v a 200 rpm y 25°C durante una hora, mientras que la segunda solución se preparó de Alcohol polivinílico en agua para obtener una solución al 7.7% m/v a 200 rpm y 60 °C para favorecer la dilución del alcohol, se dejó en agitación aproximadamente una hora. Ambos procedimientos se llevaron a cabo mediante parrillas de agitación magnética y calentamiento, utilizando magnetos y vasos de precipitado de 150 mL. Una vez terminado el proceso de las dos soluciones, ambas se mezclaron a 200 rpm y 25 °C durante una hora.

El fluido viscoso obtenido se goteó en la solución previamente preparada de NaOH 1 M, utilizando una jeringa de 30 mL. El goteo se realizó lentamente en 60 mL de NaOH 1 M con una agitación moderada para evitar que las esferas se deformaran, terminado el goteo de todo el fluido las esferas se lavaron con abundante agua destilada para eliminar el exceso de base, el lavado se realizó hasta obtener un pH neutro en el agua de lavado.

*Preparación de muestras modelo*

Se prepararon soluciones de 50 y 20 ppm de Cloruro cúprico como reactivo contenedor de cobre (teniendo en cuenta la pureza del CuCl<sub>2</sub> de 100%) se tiene que 1 g en 1 L hay 1000 ppm, y para la muestra se requieren 0.05 g de cobre en 1 L para contener 100 ppm.

## Resultados

### Análisis de las muestras modelo en espectrofotometría UV-Vis.

Se realizó un barrido a las muestras de 50 y 20 ppm respectivamente para determinar la longitud de onda única mediante el espectrofotómetro de uv-visHach DR 3900, obteniendo en el punto más alto de la banda de absorción presentada en 900 nm. A continuación se muestra la metodología empleada para realizar el barrido.

De ambas muestras se tomaron alícuotas de 10 mL con ayuda de una pipeta graduada, se vertieron los 10 mL en la celda del espectrofotómetro, antes de introducir la celda al equipo se limpió con papel absorbente para evitar que se opaque, esta se colocó en el espectrofotómetro para realizar el barrido y obtener sus respectivas absorbancias.

Las absorbancias obtenidas para 50 y 20 ppm fueron las siguientes: 0.074 y 0.049 respectivamente.

### Pruebas de adsorción de cobre a 50 ppm.

En un vaso de precipitado de 150 mL se vertieron 40 mL de la solución contenedora de cobre y se agregaron 0.7 g de perlas de hidrogel (Rodríguez, E. 2003), en una solución de 50 ppm a diferentes tiempos de contacto (60, 120, 180 minutos respectivamente) con agitación moderada usando agitadores magnéticos. Después de cada tiempo de contacto se registraron los siguientes valores de absorbancia. Ver tabla 1.

Muestra de cobre (ppm)	Tiempo (horas)	Absorbancia.
50	1	0.058
50	2	0.053
50	3	0.046

**Tabla 1** Resultados a diferentes tiempos de contacto hidrogel-solución contenedora decobre de la muestra a 50 ppm.

### Pruebas de adsorción de cobre a 20 ppm.

En un vaso de precipitado de 150 mL se vertieron 40 mL de la solución contenedora de cobre y se agregaron 0.7 g de perlas de hidrogel (Rodríguez, E. 2003), en una solución de 20 ppm a diferentes tiempos de contacto (60, 120, 180 minutos respectivamente) con agitación moderada usando agitadores magnéticos.

Después de cada tiempo de contacto se registraron los siguientes valores de absorbancia. Ver tabla 2.

Muestra de cobre (ppm)	Tiempo (horas)	Absorbancia.
20	1	0.044
20	2	0.038
20	3	0.034

**Tabla 2** Resultado de diferentes tiempos de contacto de hidrogel-muestra contenedora de cobre a 20 ppm.

### Determinación de la concentración de cobre adsorbido.

Para cuantificar la concentración de cobre absorbido se utilizó la metodología de regresión lineal, realizando una curva de calibración con muestras a concentraciones conocidas de 10 a 50 ppm, los datos de las absrbancias obtenidas en el espectrofotómetro "HACH DR 3900". En la curva de calibración se puede observar una correlación de 0.9238 valor de  $R^2$  ver figura 1.

Concentracion inicial (ppm)	Tiempo (horas)	Absorbancia	Concentracion final (ppm)
20	1	0.044	22.2
20	2	0.038	17.9
20	3	0.034	15.07

**Figura 1** Curva de calibración del cobre.

### Calculo de la concentración de cobre adsorbido a 50 ppm.

La solución de cobre a 50 ppm sin contacto directo con el hidrogel registró una absorbancia de 0.074.

En la tabla 3 podemos observar los niveles de cobre adsorbido al aplicar las perlas de hidrogel, notando una disminución de la concentración inicial de cobre. Ver tabla 3.

Concentracion inicial (ppm)	Tiempo (horas)	Absorbancia	Concentracion final (ppm)
50	1	0.058	32.2
50	2	0.053	28.6
50	3	0.043	21.5

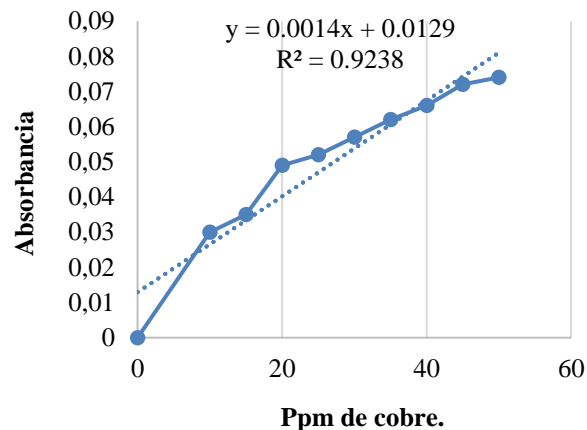
**Tabla 3** Concentraciones finales de cobre adsorbido a 50 ppm .

En base a los resultados de la tabla 3, se puede observar que las perlas de hidrogel a base de quitosano pueden adsorber cobre en estado ionico, esto a medida en que aumente el tiempo de contacto con la solución contenedora de dicho metal.

### Calculo de la concentración de cobre adsorbido a 20 ppm.

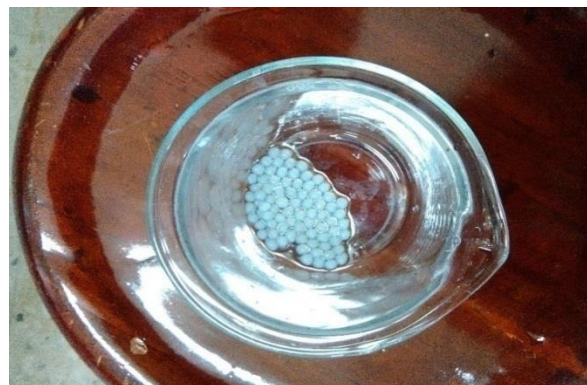
La solución de cobre a 20 ppm sin contacto directo con el hidrogel registró una absorbancia de 0.049.

En base a los resultados de la tabla 4 se pueden observar la disminución de cobre en estado iónico contenido en una solución acuosa al contacto con las perlas de hidrogel a base de quitosano, la disminución se muestra de manera gradual a mayor tiempo de contacto con las perlas de hidrogel a base de quitosano.



**Tabla 4** Concentraciones finales de cobre adsorbido a 20 ppm

Tomando como base los objetivos del presente trabajo recepcional se muestran la obtención de quitosano, la preparación de las muestras modelo y la elaboración de un hidrogel a partir de quitosano como materia prima, como se muestra en la figura 2.



**Figura 2** Perlas de hidrogel sintetizadas

De acuerdo con los datos obtenidos se refuerza lo obtenido por Flores et al., 2005, que a diámetros menores la absorción es mejor con una concentración de 50 mg/L de cobre, aunque no mejoró el porcentaje de absorción; también Boddu V. et al., 2003, obtuvo una remoción de 153.85 mg de metal adsorbido/ g quitosan utilizando el modelo de Langmuir y en este trabajo se utilizó 50 mg de metal/0.7 g de quitosan utilizando el método espectrofotométrico.

## Conclusiones

Tomando como base los resultados se puede concluir que a 25 °C y durante el lapso de 180 minutos se pudo observar una disminución de la concentración inicial de ambas muestras a 50 y 20 ppm respectivamente. Dando por hecho la disminución de la concentración de cobre en estado iónico, se puede concluir que el hidrogel pudo ser sintetizado con una mayor concentración de quitosano para así tener mayor adsorción de cobre. Cumpliendo así con el objetivo de que el hidrogel a base de quitosano puede adsorber dicho metal.

El material obtenido al aislar la quitina (exoesqueletos de camarones triturados a granulometría fina, pasados por el proceso de desproteinización, desmineralización y desacetilación) es quitosano al ser soluble en el medio ácido empleado (ácido acético) presentando cierta viscosidad al ser diluido. Las perlas de hidrogel tenían aproximadamente un diámetro de 0.3 - 0.4 mm. Dicho trabajo sigue la línea para futuras modificaciones y así poder optimizar la adsorbancia no tan sólo de cobre, también de más metales pesados con los cuales el quitosano presenta afinidad.

## Referencias

Beltrán Patiño Julián Alberto (2010). Extracción y caracterización de quitosano del camarón títí y su aplicación en la liberación controlada de un fármaco. Tesis de Licenciatura de Ingeniería Química. Universidad del Valle Facultad de Ciencias Naturales y Exactas. Programa Académico de Química. Santiago de Cali.

Benavides C.M. Los Polímeros del futuro: CDT ASTIN. 2002. 6-13.

Dambies, L.; Guibal, E.; Roze, A. (2000); *Colloids Surfaces A: Physicochemical Eng. Aspects* 170, 19.

Escobar J.L; García D.M; Katime I. 2002. *Rev. Iberoamer. Polímeros.*, 3(3), 1-20.

Guibal, E.; Larkin, A.; Vincent, T.; Tobin, J; (1999). *Ind. Eng. Chem.. Res.*, 38, 4011.

Gundogan, R.; Acemioglu, B; Alma, M.; (2004). *J. Colloid Interface Sci.*, 269, 303.

Guzmán, J.; Saucedo, I.; Navarro, R.; Revilla, J.; Guibal, E. (2002); *Langmuir*, 18, 1567.

Jaime A. Flores, Abel E. Navarro, Karim P. Ramos, Neptali Aly, Lily Chang, Martha Ly, Holger J. Maldonado. 2005. Adsorción de Cu(II) por quitosano en polvo y perlas de gel. *Rev. Soc. Quím. Perú*, 2005, 71, N° 1, (17-25).

Ly, M.; Maldonado, H.; Horna, O.; Guibal, E. (2003); *Hydrometallurgy*, 71, 191.

Ly, M.; Maldonado, H.; Horna, O.; Guibal, E. (2001); *Process Metallurgy*, 11B, 119.

Niu, H.; Volesky, B. (2001); *Process Metallurgy*, 11B, 189.

Rodríguez E, Katime I, (2003). *J. Appl. PolymerSci.*, 90(2), 530.

Seki, H.; Suzuki, A. (2002); *J. Colloid Interface Sci.*, 24:6, 259.

Veera M. Boddu , Krishnaiah Abburi , Jonathan L. Talbott and Edgar D. Smith. 2003. Removal of Hexavalent Chromium from Wastewater Using a New Composite Chitosan Biosorbent. *Environ. Sci. Technol.*, 37 (19), pp 4449–4456.

Volesky, B.; Holan, Z.R. (1995); *Biotechnol. Prog.*, 11, 235.

Wan Ngah, W.; Il, K. (1999); *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 1411.